

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-139835

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

---

(51)Int.Cl.

C03B 8/02  
C01B 33/18  
C03B 20/00  
H01L 21/68

---

(21)Application number : 09-302597

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 05.11.1997

(72)Inventor : YOSHIE KENICHI

---

## (54) PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially advantageously produce high purity and high quality synthetic quartz powder by mixing a silicon alkoxide with water, crushing and drying the resultant gel and carrying out treatment in an atmosphere of gaseous ozone and firing.

SOLUTION: A silicon alkoxide is mixed with water or a water-alcohol mixture in a molar ratio of 1:3 to 1:20 and the resultant mixture is allowed to react to form gel. This gel is aged at  $\geq 40^{\circ}\text{C}$  for  $\leq 1$  hr, crushed to about  $10\text{ }\mu\text{m}$  to  $5\text{ mm}$  with a suitable crusher, dried at  $\leq 300^{\circ}\text{C}$  and treated by contact with ozone in a solid-vapor contact device such as a kiln, a fluidized bed, a moving bed or a shelf type contact unit in an atmosphere of gaseous ozone having  $3\text{--}100\text{ g/m}^3$  concn. at  $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . The ozone treated gel is heated to  $1,000\text{--}1,300^{\circ}\text{C}$  at  $10\text{--}2,000^{\circ}\text{C/hr}$  rate in dry air and fired by holding at the temp. until the amt. of residual silanol is reduced to  $\leq 500\text{ ppm}$  to obtain the objective synthetic quartz powder.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-139835

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 B 8/02

C 0 3 B 8/02

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

D

C 0 3 B 20/00

C 0 3 B 20/00

H 0 1 L 21/68

H 0 1 L 21/68

N

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平9-302597

(22) 出願日

平成9年(1997)11月5日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 吉江 建一

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 合成石英の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 シリコンアルコシキドと水とを混合し生成したゲルを粉砕、乾燥後、オゾンガス雰囲気中で処理を行った後焼成することを特徴とする合成石英の製造方法

【効果】 本発明により、高純度高品質の合成石英粉を工業的に生産可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンアルコキシドと水とを混合し生成したゲルを粉砕、乾燥後、オゾンガス雰囲気中で処理を行った後焼成することを特徴とする合成石英の製造方法

【請求項 2】 シリコンアルコキシドと水及びアルコールとを混合し生成したゲルを粉砕、乾燥後、オゾンガス雰囲気中で処理を行った後焼成することを特徴とする合成石英の製造方法

【請求項 3】 オゾンガスの濃度が  $3 \text{ g/m}^3$  以上、 $100 \text{ g/m}^3$  以下である請求項 1 又は 2 に記載の合成石英の製造方法

【請求項 4】 オゾンガス雰囲気中で処理の際の温度が  $100^\circ\text{C}$  以上、 $300^\circ\text{C}$  以下である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の合成石英の製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体分野および光ファイバー分野で使用される超高純度石英ガラス製品の原料として好適な石英ガラス粉に関する。より詳しくはシリコンアルコキシドと水（又は水の代わりに水とアルコールの混合溶液）を混合して生成したゲルを粉砕乾燥した後オゾンガス中で処理しこれを焼成することによって合成石英を製造する方法に関するものである。このような合成石英製造方法により低温で脱炭素を行えるので焼成後に生成する品質上問題となる炭素由来の黒色粒子を著しく低減できるだけでなく微量の炭素も除去できるので高温での溶融時の発泡減少が少ない優れた合成石英を得ることができる。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、光ファイバーや半導体産業などにおいて使用される各種ガラス製の治具・ルツボなどについてはその構成ガラス材料の純度に関して非常に厳しい管理が行われている。これらの用途に適用される高純度なガラス製品の製造方法としては、従来はシリコンアルコキシドと水、場合によってはアルコールをさらに混合して攪拌し加水分解ゲル化し、これを粉砕乾燥焼成させて合成石英を得る方法が一般的に用いられる。例えば 'Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Si-Ge 1 Processing, C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer 著 Academic Press, Inc. 1990' に詳細な記述がある。ゲル化条件によってはコロイド粒子が生成するのでこれを沈降させ回収しさらに高温で焼成し一度焼結体が得られるが、これを粉砕する方法によっても合成石英が得られる（例えば特開平 2-80329）。これらの方法によれば、出発原料となるアルコキシシランは容易に蒸留精製することができるため高純度の合成石英粉を得ることができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法においては焼成後に黒色の炭素質がゲル内部に残留

することがしばしばあり、溶融時の発泡などの深刻な問題となる。この黒色物はいったん生成するとその後の  $1000^\circ\text{C}$  以上の温度域での焼成を長時間実施しても除くことが難しい。従ってこのような焼成時の黒色物生成を抑制する手段としてまずあらかじめゲル内のアリコキシ残量が少ないゲル化条件をえらび、あるいは十分に多孔質化しゲル内部へのガス拡散パスが十分ある様なすることなどが必要となる。さらにこれに加えてゲル化後乾燥して焼成する際、 $300^\circ\text{C}$  以上  $600^\circ\text{C}$  以下の温度で長時間焼成することが必要であった。この操作は主としてゲル化乾燥後の多孔質粒子内に含まれる炭素成分を取り除くことが目的である。しかしゲル化時の生成粒子の内細孔が十分に発達していない物があるとこれの細孔が低温で封孔し炭素が細孔内に残り残され黒色化する問題があった。また、黒色化しないまでも数 ppm 以下の微量炭素が残る場合がありこれを除くには長時間の焼成処理が必要であった。これらの処理においては、封孔の問題によって処理温度には上限があり、製造コスト、品質の両面から問題となっていた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明者らはゲル化乾燥後の多孔質ゲル粒子をオゾンガスと接触させることにより封孔させることなく従来は脱炭素に長時間を要し黒色化しやすかった細孔構造が未発達の低比表面積ゲルにおいても十分に早い脱炭素を低温で行い黒色化させることなく容易に焼成可能であることを見出した

【0005】 以下、本発明をより詳細に説明する。ゾルゲル法の原料としては種々のシリコンアルコキシド使用できる。好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランが用いられる。反応は上記のテトラアルコキシシランとは水とで乃至水とアルコールの混合系で行われる。水とシリコンアルコキシドのモル比は 3 : 1 から 20 : 1 好ましくは 4 : 1 から 15 : 1 であればよい。高純度石英の用途用としては 2 から 10 の間で塩酸や酢酸などの有機酸乃至アンモニアや有機アミンなどを用いて PH を調整する事が望ましい。

【0006】 生産性の点からはゲル化時間を短くした方が好ましいのでアルコールの添加量はシリコンアルコキシド 1 モルに対し 5 モル以下が現実的である。反応温度は  $20^\circ\text{C}$  以上  $80^\circ\text{C}$  以下が通常用いられる。反応圧力は通常常圧である。反応圧力を例えば 5 気圧程度に高めることは通常の技術として可能である。また、ゲル化後は反応機内に静置しエージング処理を施すことが通常である。

【0007】 これは、ゲルに含まれる未反応成分（モノマーやこれの部分加水分解物、二量体や三量体などのオリゴマー成分）が反応してゲル構造内に取り込まれる様にするためである。こうすることによって後の乾燥工程

などでの未反応物の揮散によるロスやスケール発生を抑制するばかりでなく、ゲル硬度を高め粉碎工程を行いやすくする事が出来る。このエージングの保持時間は常温であれば長時間がひつようとなり反応組成によっては10時間以上が必要となる。従って工業的規模では40度以上の温度で1時間以内の保持が好ましい。さらに60度以上高温とし保持時間を短縮することは通常の技術範囲内である。

【0008】エージングの後適当な粉碎器で生成したゲルを10ミクロンから5mm程度に粉碎し、300℃以下で乾燥する。その後オゾン処理を行う。乾燥工程を経ずアルコールと水を含んだままオゾン処理を行うことも可能であるが爆発危険を考慮するとあらかじめアルコール分はある程度以上のぞいておくべきである。

【0009】オゾンガスの濃度は高いほうが良いが3g/m<sup>3</sup>以上であれば十分な酸化速度が得られる。また爆発性やオゾン発生機器の負荷などを考慮すると100g/m<sup>3</sup>以下の濃度で発生させることが望ましい。接触時の温度は酸化速度を十分にとるためには高温の方が望ましいが、前述の封孔の観点から自ずとその上限が決定される。例えば細孔半径が10Å以下の場合500℃が上限である。またオゾンガスは高温では分解が進むことも考慮すると現実的には20℃以上400℃以下、好ましくは100℃以上300℃以下で酸化を実施することが望ましい。

【0010】オゾンとの接触はキルン、振動流動層、流動層、移動層、棚段式接触器、静置式、の装置など種々の固気接触装置を用いることが出来る。このように処理されたゲルはさらに乾燥空気雰囲気下2000℃/hr以下の速度で1000℃以上1300℃以下の温度まで昇温しこの温度で保持し焼成し合成石英粉を得る。

【0011】焼成速度は通常500℃/hr以下、好ましくは200℃/hr以下、さらに好ましくは50℃/hr以下が良い。また下限は生産性から考えて10℃/hr以上とするべきである。これは、焼成過程で細孔が閉気孔となることを抑制するためである。最高温度での保持時間次第で残存シラノール量を調整可能である。シラノール量は、石英粉の熔融粘度を低下させるので通常は500ppm以下にすることが好ましい。以下、実施例に従い本発明をさらに詳しく本発明を説明する。

【0012】(実施例1)テトラアルコキシシラン1520ccを640gのメタノールと混合後、塩酸で調整したPH4の水900ccと混合して環流器つきセバラ

ブルフラスコ内で攪拌しながら常圧下45度で反応させゲル化させた。ゲル化後45度で二時間保持しこれ取り出した後、900μmのナイロンメッシュに押しつけながら粉碎して200℃、10torrの雰囲気下で2時間乾燥した所、平均粒子径250μmの乾燥ゲル粒子が得られた。この粒子の比表面積を窒素吸着法で測定したところ300m<sup>2</sup>/gであった。この時の炭素残量は約0.2%であった。これを10gとり、500ccの4つ口フラスコ内でオゾンガスと接触させた。

【0013】フラスコは金属製マントルヒーターで200度に保ち、またオゾンガスは18g/m<sup>3</sup>の濃度で発生させ2l/minの流量でフラスコ内に導入し4時間処理した。オゾン発生機は荏原実業(株)製「LABO OZONAIZER OZSD-3000A」を用いた。処理後の粒子の炭素量は0.01%以下であった。石英製ボートに2gをとって800℃に加熱したシリコン管状炉内に5分間かけて徐々に導入した。2時間800℃に保持して取り出したところ目視では全く黒色粒子がなかった。

【0014】(実施例2)テトラアルコキシシラン1520ccをPH7の水900ccと混合して環流器つきセバラブルフラスコ内で攪拌しながら常圧下45度で反応させゲル化させた。ゲル化後45℃で2時間保持しこれ取り出した後、900μmのナイロンメッシュに押しつけながら粉碎して200℃10torrの雰囲気下で2時間乾燥した所、平均粒子径250μmの乾燥ゲル粒子が得られた。この粒子の比表面積を窒素吸着法で測定したところ600m<sup>2</sup>/gであった。この時の炭素残量は約0.13%であった。この粒子を10gとり500ccの4つ口フラスコ内でオゾンガスと接触させた。

【0015】フラスコは金属製マントルヒーターで150℃に保ち、またオゾンガスは0.3g/m<sup>3</sup>の濃度で発生させ1l/minの流量でフラスコ内に導入し2時間処理した。オゾン発生機は荏原実業(株)製「LABO OZONAIZER OZSD-3000A」を用いた。処理後の粒子の炭素量は約0.09%であった。

【0016】(比較例1)実施例-1で作成した乾燥ゲル粒子をオゾン処理なしで実施例1の方法で800℃に急速加熱したところ黒色粒子が全体の約50%発生した。

【0017】

【発明の効果】本発明により、高純度高品質の合成石英粉を工業的有利に生産可能となる。